

ธนีสตรา พินิจมนตรี : โครงสร้าง สมบัติ และการจำลองโมเลกุลของการปรับสภาพพื้นผิว
ใหม่ธรรมชาติและพอลิโอเลฟินโคพอลิเมอร์ (STRUCTURES, PROPERTIES AND
MOLECULAR SIMULATION OF SURFACE MODIFICATION OF NATURAL SILK
AND SOME POLYOLEFIN COPOLYMERS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ดร.วิสิทธิ์ แวสูงเนิน, 196 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาโคพอลิเมอร์ในระดับโมเลกุลทั้งพอลิเมอร์แบบธรรมชาติและพอลิ
เมอร์สังเคราะห์ ชั้นแรก คือ การศึกษาโดยใช้เส้นใยไหมเป็นตัวแทนพอลิเมอร์แบบธรรมชาติ ซึ่งได้
เลือกวิธีการปรับสภาพพื้นผิวมาใช้ในการปรับปรุงสมบัติของไหมธรรมชาติโดยการกราฟท์พอลิ
เมอร์ลงบนเส้นใยไหมด้วยกระบวนการโคพอลิเมโรไลเซชันและวิธีการปั่นเส้นใยไหมด้วยเทคนิคอิ
เล็กโตรสปินนิง ซึ่งสำหรับวิธีที่หนึ่ง พบว่าการกราฟท์ด้วยเมทาไครเลทและไดเมทาไครเลท ให้
ผลผลิตและประสิทธิภาพของเส้นไหมดีขึ้น และมีค่าสูงกว่าการกราฟท์ด้วยเมทาไคราไมด์ (MAA)
การกราฟท์ด้วยเมทาไคราไมด์และไดเมทาไครเลท ยังทำให้เส้นไหมที่ได้มีความนุ่มเมื่อสัมผัสด้วย
มือ ยกเว้นการกราฟท์ด้วยไดไฮดรอกซีเอทิลเมทาไครเลท (HEMA) ที่เส้นใยมีความแข็งมากขึ้น
เส้นไหมที่ผ่านกระบวนการกราฟท์ด้วยมอนอเมอร์ประเภทไดเมทาไครเลทสามารถทนความร้อน
ได้สูงขึ้น ส่วนวิธีที่สอง พบว่าสารละลายไหมมีความหนืดเพิ่มมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นและ
เส้นใยที่ได้จะเปลี่ยนจากเส้นใยที่มีเม็ดเกาะที่พื้นผิวจะค่อย ๆ กลายเป็นเส้นใยที่มีลักษณะผิวเรียบ
มากขึ้น เมื่อเพิ่มความต่างศักย์ จะทำให้ได้เส้นใยที่มีขนาดเล็กลงเมื่อระยะห่างระหว่างขั้ว
เพิ่มขึ้น เส้นใยเหล่านี้จะมีการเชื่อมต่อกันมากขึ้นเมื่อมีการเติม 1-แอมิล-3-เมทิลอิมิดาโซลเลียม
คลอไรด์ (AmimCl) ลงไปในสารละลายไหม และจะพบว่าพื้นผิวเส้นใยไหมจะมีลักษณะเรียบมาก
ขึ้นเมื่อปริมาณของ AmimCl ลดลง พร้อมกับเพิ่มความต่างศักย์ขณะทำการปั่นเส้นใย เพื่อทำความเข้าใจ
เกี่ยวกับพื้นฐานขององค์ประกอบทางเคมีของโคพอลิเมอร์ ไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน (iPP)
อแทคติกพอลิโพรพิลีน (aPP) และ ซินดีโอแทคติกพอลิโพรพิลีน (sPP) จึงใช้ศึกษาสมบัติเชิงโครง
รูปและเชิงพลวัตการจำลองแบบโมเลกุลด้วยความพิวเตอร์เทคนิคมอนติคาร์โล ซึ่งพบว่า iPP
เคลื่อนที่ได้เร็ว aPP และ sPP สำหรับสารผสมพอลิโพรพิลีนที่มีแทคติกซิตี้ต่างกัน พบว่า iPP และ
aPP เคลื่อนที่ช้าลง ในขณะที่ sPP เคลื่อนที่เร็วขึ้น ซึ่งอันตรกิริยาภายในสายโซ่มีผลสูงกว่าอันตร
กิริยาระหว่างโมเลกุลสำหรับ iPP และ aPP แต่ให้ผลตรงข้ามกับระบบ sPP การศึกษาพฤติกรรมเชิง
พลวัตของ aPP พบว่า สายโซ่ที่มีมอนอเมอร์ต่างชนิดอยู่ติดกันจะเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า aPP ที่มีมอนอ
เมอร์ชนิดเดียวกันอยู่ต่อกันในสายโซ่นั้น ซึ่งพบว่าผลของอันตรกิริยาภายในโมเลกุลสูงกว่าผลของ
อันตรกิริยาระหว่างสายโซ่เมื่อ P_{nn} เข้าใกล้ 0 และให้ผลตรงข้ามกับกรณี P_{nn} เข้าใกล้ 1 การกราฟท์

พอลิเอทิลีน (PE) ใช้เป็นแบบจำลองสำหรับการกราฟท์พอลิเมอร์ลงบนเส้นไหม การกราฟท์ PE ลงบนพื้นผิวที่มีอันตรกิริยา จะทำให้สายโซ่จะยืดออกมากขึ้นเมื่อความหนาแน่นและจำนวนของพอลิเอทิลีนที่ใช้กราฟท์มากขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิ จะทำให้สายโซ่ที่อยู่ด้านนอกยืดออกมากขึ้นและมีความหนาแน่นลดลง สำหรับระบบที่มีสายโซ่สองค่าผสมกัน พอลิเมอร์สายโซ่ยาวที่อยู่ชั้นนอกจะถูกยืดออกไปมากขึ้น ในขณะที่สายโซ่สั้นจะถูกบีบอัดเข้ามาด้านใน อิทธิพลของอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวกับพอลิเมอร์ที่มีผลต่อการยืดออกของพอลิเมอร์ สามารถเรียงลำดับ ดังนี้ แรงคู่คว $>$ อันตรกิริยาเป็นกลาง $>$ แรงผลัก ส่วนการศึกษาเส้นใยนาโน โดยใช้เอทิลีน โพรพิลีน โคลพอลิเมอร์แบบสุ่มจะใช้เป็นแบบจำลองเพิ่มเติมจากโคพอลิเมอร์แบบสลับที่พบในเส้นใยไหม พบว่าสมบัติของเส้นใยนาโนจะขึ้นกับอัตราส่วนของมอนอเมอร์ในระบบนั้น เมื่ออัตราส่วนของเอทิลีนเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นโดยรวมของเส้นใยนาโนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ใกล้กับแกนของเส้นใยและจะลดลงตั้งแต่ช่วงกลางไปจนถึงพื้นผิวของเส้นใย ในขณะที่พอลิเมอร์ส่วนปลายจะเกิดการแยกกัน สำหรับขนาดโมเลกุลและการจัดเรียงตัวของเส้นใยนาโนจะมีการลดลงและมีการเปลี่ยนทิศทางการจัดเรียงเมื่ออยู่ใกล้พื้นผิวมากขึ้น



สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2555

ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

TANISSARA PINIJMONTREE : STRUCTURES, PROPERTIES AND
MOLECULAR SIMULATION OF SURFACE MODIFICATION OF
NATURAL SILK AND SOME POLYOLEFIN COPOLYMERS.
THESIS ADVISOR : ASST. PROF. VISIT VAO-SOONGNERN, Ph.D.
196 PP.

COPOLYMER/GRAFT COPOLYMER/SILK NANOFIBER/ELECTROSPINNING/

The main subject of this dissertation is to study copolymer at the molecular level for both natural and synthetic copolymer. First, silk fiber is studied as the representative model for natural copolymer. Surface modification is applied to improve physical properties of silk fiber by grafted copolymerization and electrospinning technique. For the first approach, the yield and efficiency of grafted silk are increased with methacrylates- and dimethacrylates-grafted silk than those of MAA-grafted system. Methacrylic-grafted silk is hydrophilic and soft to hand except for HEMA-grafted silk which is stiffer. Thermal stability of dimethacrylates-grafted silk is increased. For the second approach, the silk solution viscosity is increased with increased concentration and the beaded-nanofibers are also slightly changed to smoother nanofibers. At high applied voltage, smaller nanofibers are formed when the spinning distance is increased. These fibers are changed to connected-fibers when ionic liquid *i.e.* AmimCl is added to the silk solution and the nanofiber surface becomes smoother when the amount of AmimCl is decreased with higher applied voltage. To understand the fundamental physics of stereochemical copolymer, *i*PP, *s*PP and *a*PP are used to study their structural and dynamic properties via Monte Carlo

Simulation. It is found that *i*PP diffuses faster than *a*PP and *s*PP, respectively. For the PP/PP mixtures with different chain tacticity, *i*PP and *a*PP diffuse slower, while *s*PP diffuses significantly faster as compared to the unmixed system. The effect of intrachain contribution is greater than interchain effect for *i*PP and *a*PP, in contrast to the case of *s*PP. For dynamic behavior of *a*PP melts, the mixed stereochemical sequence diffuses faster than that of the long consecutive diad of the same sequence. The effect of intrachain contribution is greater than that of interchain effect at P_m near 0.0 and the opposite behavior is found at P_m near 1.0. Next, the model of PE brushes is employed as the conceptual model for grafted silks. The PE chains grafted on an interacting hard wall are more stretched in the outer layer when the grafting density and chain length are increased. Increasing temperature led to more chain stretching at the outer region with decreased brush density. For bidisperse brushes, the long chains in the outer region are more stretched while the shorter ones are compressed in the inner layer. The influent of an interacting surface on brush structure can be ordered as: repulsive > neutral > attractive wall system. In addition, poly(ethylene-*ran-atactic* propylene) is used as the conceptual random copolymer model in addition to an alternating copolymer such as natural silk. The properties of this random copolymer nanofiber depend on the PE/PP monomer ratio. When an ethylene fraction is increased, the total density is increased near the fiber axis and then decreased at the middle region toward the free surface where end beads are more abundant segregation. Molecular size and orientation are reduced and directionally changed near the surface.

School of Chemistry

Student's Signature _____

Academic Year 2012

Advisor's Signature _____